

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **04-187578**

(43)Date of publication of application : **06.07.1992**

(51)Int.CI. C04B 38/00
C04B 35/56

(21)Application number : **02-319219** (71)Applicant : **IBIDEN CO LTD**

(22)Date of filing : **22.11.1990** (72)Inventor : **OHASHI YOSHIMI
NINOMIYA TAKESHI**

(54) PRODUCTION OF SINTERED COMPACT OF POROUS SILICON CARBIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain porous silicon carbide sintered compact having high strength and uniform pore diameter by blending „ type silicon carbide powder with „type silicon carbide powder and forming and sintering the blend.

CONSTITUTION: 100 pts.wt. „ type silicon carbide having 0.1-1,,m average grain diameter is blended with 5-50 pts.wt. „ type silicon carbide powder having 0.3-50,,m average particle diameter. Then a binder (e.g. methylcellulose) and when necessary dispersing solvent (e.g. methanol) are blended with the resultant raw material silicon carbide powder and the blend is formed into the desired shape. Then the formed article is calcined to provide the porous silicon carbide sintered compact. The resultant porous silicon carbide sintered compact is preferably used as a component material, etc., of a honeycomb filter used for discharge gas cleaning device of Diesel engine, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

⑫ 公開特許公報 (A)

平4-187578

⑬ Int. Cl. 5

C 04 B 38/00
35/56

識別記号

304 Z
101 P

庁内整理番号

7202-4G
8821-4G

⑭ 公開 平成4年(1992)7月6日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全4頁)

⑮ 発明の名称 多孔質炭化珪素焼結体の製造方法

⑯ 特願 平2-319219

⑰ 出願 平2(1990)11月22日

⑱ 発明者 大橋 義美 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社大垣
北工場内⑲ 発明者 二宮 健 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社大垣
北工場内

⑳ 出願人 イビデン株式会社 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地

㉑ 代理人 弁理士 恩田 博宣 外1名

明細書

1. 発明の名称

多孔質炭化珪素焼結体の製造方法

2. 特許請求の範囲

1 β 型炭化珪素粉末に α 型炭化珪素粉末を配合した原料炭化珪素粉末から成形体を成形し、その成形体を焼成することを特徴とする多孔質炭化珪素焼結体の製造方法。

2 前記原料炭化珪素粉末は、平均粒径が0.1~1.0 μm の β 型炭化珪素粉末100重量部に対し、平均粒径が0.3~5.0 μm の α 型炭化珪素粉末を5~50重量部配合したものであることを特徴とする請求項1に記載の多孔質炭化珪素焼結体の製造方法。

3 焼成温度は1500~2300°Cであることを特徴とする請求項1又は2に記載の多孔質炭化珪素焼結体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、多孔質炭化珪素焼結体の製造方法に

関する。

[従来の技術及び発明が解決しようとする課題]

例えば、ディーゼルエンジン等の内燃機関における排気ガス浄化装置において、排気ガス中のカーボン煤等を滤過すると共に、これらを酸化分解する触媒を担持するために、ハニカム状に形成されたフィルターが提案されており、昨今ではこのフィルターの構成材料として、耐熱性及び熱伝導性に優れた多孔質炭化珪素焼結体の適用が検討されている。

従来、多孔質炭化珪素焼結体は、 β 型炭化珪素粉末に有機樹脂バインダー及び可塑剤等を配合してなる原料を成形し、この成形体を焼成することにより、炭化珪素微粒子を粒成長させて板状結晶を生成すると共に、これらを互いに焼結させることにより製造されていた。このような板状の結晶組織を有する焼結体は、気孔率が大きく、しかも気孔径が比較的均一で、排ガスフィルターとして使用した場合の圧力損失(又は排気抵抗)が低いという特性を有していた。

しかしながら、 β 型炭化珪素粉末は、焼結時に異常粒成長し易く、所望の気孔径を有する焼結体を得るためにには、極めて狭い温度領域に温度制御をすることが必要であり、また、同様の理由から気孔径を均一にすることも困難であった。

更に、この方法では多孔質炭化珪素結晶体は主として板状結晶から構成されるため、結晶間の結合点が少なく、多孔質体の機械的強度が低いという問題があった。

本発明は上記問題点を解決するためになされたものであり、その目的は、焼結体製造時の気孔径制御を容易にできて、所望の気孔径の焼結体を確実に製造することができると共に、気孔の大きさが比較的均一で、機械的強度に優れた焼結体を得ることにある。

[課題を解決するための手段及び作用]

上記課題を解決するために本発明では、 β 型炭化珪素粉末に α 型炭化珪素粉末を配合した原料炭化珪素粉末から成形体を成形し、その成形体を焼成することとしている。

の多孔質焼結体の結晶組織は、粗大な板状結晶が焼結体の主骨格を形成して、それらの間隙に比較的大きな気孔が形成される。従って、結晶間の結合力が小さくなつて多孔質体全体としての機械的強度が低くなる。

このような多孔質炭化珪素焼結体をハニカム構造体に応用することは好ましい。即ち、気孔径の大きさに対する焼成温度の影響は比較的小さいため、気孔径を均一にすることができる、捕集する物質の選択性に優れたハニカム構造体を製造することができる。しかも、流体の滲過抵抗が少なく、機械的強度に優れたフィルターとして使用することができ、特に内燃機関における排気ガス浄化装置の多孔性フィルターとして極めて好適である。

前記原料炭化珪素粉末としては、平均粒径が $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の β 型炭化珪素粉末 100 重量部に対し、平均粒径が $0.3 \sim 5.0 \mu\text{m}$ の α 型炭化珪素粉末を $5 \sim 50$ 重量部配合することが好ましい。尚、 α 型炭化珪素粉末は、 β 型炭化珪素粉末よりも大きな平均粒径を有するものであることが

こうすることにより、焼成温度と焼成によって得られる焼結体の気孔径との相関関係を、リニアでかつゆるやかな関係にでき、気孔径を所望の大きさにするための焼成温度の制御が容易になる。

この場合、配合される α 型炭化珪素は高温安定型の結晶であるため粒成長はしないものの、 α 型炭化珪素粒子を特定量混入し存在させることによって、 β 型炭化珪素の異常粒成長を抑制することができる。その結果、気孔径制御に際して焼成温度の影響が鈍化され、気孔径制御を容易にできると共に、気孔の大きさを比較的均一にすることが可能になる。

また、粒状の結晶が焼結に関与することで結晶間の接触面積が増加して、結晶間の結合力が増強され、多孔質体全体としての機械的強度が向上する。

これに対し、従来のような β 型炭化珪素粉末を出発の原料とした場合の粒界においては、ある温度領域において急激な異常粒成長が生じ易いため、比較的粗大な板状結晶が生成される。それ故、こ

有利である。

β 型炭化珪素粉末の平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 未満では粒成長を制御し難いばかりでなく、得難く高価であるため実用的でない。また、 $1.0 \mu\text{m}$ より大きいと粉末の活性が低いため、好適に多孔質体を得ることが困難になる。

α 型炭化珪素粉末の平均粒径が $0.3 \mu\text{m}$ 未満の場合、 β 型炭化珪素の異常粒成長を抑制する効果が低い。また、 $5.0 \mu\text{m}$ より大きいと成型性が劣悪になるばかりでなく、得られる多孔質体の強度が劣化する。

配合する α 型炭化珪素粉末が 5 重量部未満では、急激な異常粒成長が効果的に緩和されず、比較的粗大な β 型炭化珪素の板状結晶が生成されるため、強度に優れた焼結体が得られない。また、 50 重量部以上では、所望の気孔径を得るには焼結温度を極めて高くする必要が生じ、コスト面で不利である。

上記の条件に従い、 β 型炭化珪素粉末に α 型炭化珪素粉末を配合する割合を適宜設定すれば、焼

結体の気孔径の大きさを1～数10μmの範囲で容易かつ確実に制御することができる。

本発明の原料粉末には成形用バインダー及び必要に応じて分散溶媒が配合されてスラリー状の成形材料が得られ、これを所望形状の成形体に成形した後、焼成することにより多孔質炭化珪素焼結体が製造されるものである。

前記成形用バインダーとしては、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレングリコール、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等があげられる。

この成形用バインダーの配合割合は一般に、炭化珪素粉末の合計100重量部に対し、1～10重量部の範囲が好適である。この配合割合が1重量部未満では、成形体の強度が不十分となり、10重量部を超えると、バインダーを除去する際に成形体にクラックが発生し易くなる。

前記原料粉末に配合される分散溶媒としては、ベンゼン等の有機溶剤、メタノール等のアルコール、水等が使用でき、その配合量は原料スラリー

の粘度に応じて調整される。

前記原料スラリーは、アトライター等で混合された後、ニーダー等で充分に混練して調製され、押し出し成形又は射出成形によって所望形状の成形体に成形される。

乾燥を完了した成形体を焼成する場合、焼成温度は1500～2300℃であることが好ましい。また、この場合、非酸化性雰囲気下にて焼成するのが望ましい。それは、焼成時の熱によって炭素質物質が燃焼し消失するのを防止するためである。

この焼成温度が1500℃未満では、炭化珪素微粒子の粒成長速度が極めて遅く、粒子間の接触部位における焼結が不十分となって強度に優れた焼結体が得られない。一方、焼成温度が2300℃を超える場合、燃料消費量が増大して、コスト面で不利になるばかりでなく、炭化珪素の昇華が著しくなり、焼結体の機械的強度が低くなる。

[実施例1～4並びに比較例]

以下に、本発明を内燃機関の排ガス浄化装置に使用するフィルターの形状に具体化した実施例

を比較例と対比させて説明する。尚、このフィルターは円柱形状でその軸方向に多数の孔が形成されたハニカム状の多孔質炭化珪素焼結体であり、その直径は140mm、長さは140mm、各孔を形成する隔壁の厚みは0.45mm、孔数は170個／平方インチである。

(実施例1)

平均粒径が約0.28μmのβ型炭化珪素粉末90重量部に対し、平均粒径が約3.0μmのα型炭化珪素粉末を10重量部配合し、更にここへメチルセルロース5重量部、分散剤4重量部、及び水20重量部を配合して均一に混合し、原料組成物を調製した。そして、この原料組成物を押し出し成形機に充填し、押し出し速度2cm/min.にて上記形状のハニカム成形体を成形し、熱風乾燥を施した。

乾燥が完了した成形体を焼成炉内に移すと共に、1気圧のアルゴンガス雰囲気下、昇温速度5℃/min.にて加熱を開始し、所定の温度までそれぞれ昇温し(2050℃、2100℃、2230℃、

2260℃)、これらの温度にて1時間焼成を施して、ハニカム状の多孔質炭化珪素焼結体を作製した。

これらの焼結体の一部を切り出し、水銀圧入法による平均気孔径の測定をそれぞれ行った。その結果を第1図のグラフに示す。

(実施例2)

前記実施例における炭化珪素粉末の配合に代え、出発原料として平均粒径が約0.28μmのβ型炭化珪素粉末80重量部に対し、平均粒径が約3.0μmのα型炭化珪素粉末を20重量部配合したものを使用し、前記実施例と同様にしてハニカム状の多孔質炭化珪素焼結体を作製した。

これらの焼結体における平均気孔径を前記実施例と同様に測定を行った。その結果を第1図のグラフに示す。

(実施例3)

前記実施例における炭化珪素粉末の配合に代え、出発原料として平均粒径が約0.3μmのβ型炭化珪素粉末90重量部に対し、平均粒径が約1.5

μm の α 型炭化珪素粉末を 10 重量部配合したものを使用し、前記実施例と同様にしてハニカム状の多孔質炭化珪素焼結体を作製した。

これらの焼結体における平均気孔径を前記実施例と同様に測定を行った。その結果を第 1 図のグラフに示す。

(実施例 4)

前記実施例における炭化珪素粉末の配合に代え、出発原料として平均粒径が約 $0.28 \mu\text{m}$ の β 型炭化珪素粉末 80 重量部に対し、平均粒径が約 $1.5 \mu\text{m}$ の α 型炭化珪素粉末を 20 重量部配合したものを使用し、前記実施例と同様にしてハニカム状の多孔質炭化珪素焼結体を作製した。

これらの焼結体における平均気孔径を前記実施例と同様に測定を行った。その結果を第 1 図のグラフに示す。

(比較例)

前記実施例における炭化珪素の配合に換え、出発原料として平均粒径が約 $0.28 \mu\text{m}$ の β 型炭化珪素粉末を α 型炭化珪素粉末を混入することな

く使用し、前記実施例と同様にしてハニカム状の多孔質炭化珪素焼結体を作製した。

これらの焼結体における平均気孔径を前記実施例と同様に測定を行った。その結果を第 1 図のグラフに示す。

第 1 図から明らかなように、比較例の β 型単独の焼結体では、焼成温度と焼成によって得られる焼結体の気孔径との相関関係は、 $2100 \sim 2200^{\circ}\text{C}$ 近傍の狭い温度領域で急激に変化する。それゆえ、温度制御によって所望の気孔径を得ることが困難である。

それに対し、配合する α 型多孔質炭化珪素の量や粒径を変更すると同時に焼成温度を変化させて焼結体を形成した場合、同一焼成温度において得られる気孔径の大きさは、量及び粒径に依存して変化した。そして、いずれの実施例においても、気孔径は焼成温度にはほぼ比例してリニアでかつゆるやかに増加した。

これらの結果から、焼成温度、または配合する α 型多孔質炭化珪素の量もしくは粒径を適宜設定

することにより、焼結体製造時の気孔径を容易かつ確実に制御できることがわかる。

[発明の効果]

以上詳述したように本発明によれば、焼結体製造時の気孔径制御を容易かつ確実に行うことができると共に、気孔の大きさが比較的均一で、機械的強度に優れた焼結体を製造することができる。

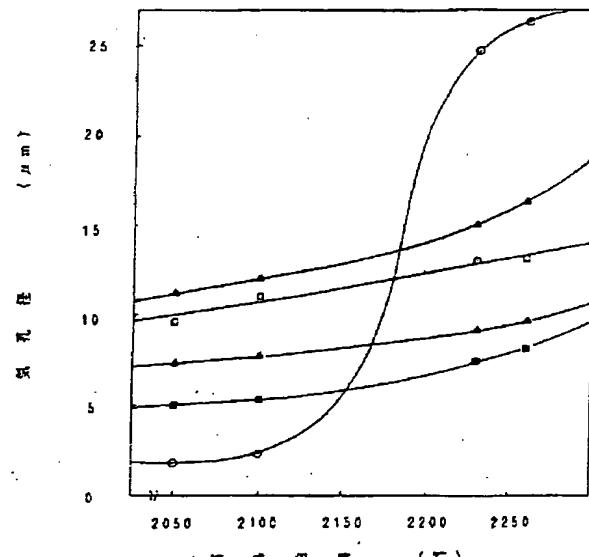
4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、焼成温度と気孔径との相関関係を示すグラフである。

特許出願人 イビデン 株式会社

代理人 弁理士 恩田博宣 (ほか 1 名)

第 1 図



△：実施例 1、□：実施例 2、▲：実施例 3

■：実施例 4、○：比較例